

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-173871

(P2000-173871A)

(43)公開日 平成12年6月23日(2000.6.23)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード*(参考)

H 0 1 G 9/035

H 0 1 G 9/02

3 1 1

審査請求 有 請求項の数8 F D (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平10-356949

(22)出願日 平成10年12月1日(1998.12.1)

(71)出願人 000190091

ルビコン株式会社

長野県伊那市大字西箕輪1938番地1

(72)発明者 小松 昭彦

長野県伊那市大字西箕輪1938番地1 ルビ
コン株式会社内

(72)発明者 小川原 鉄志

長野県伊那市大字西箕輪1938番地1 ルビ
コン株式会社内

(74)代理人 100077517

弁理士 石田 敬 (外4名)

(54)【発明の名称】 電解コンデンサ駆動用電解液及びこれを用いた電解コンデンサ

(57)【要約】

【課題】 低インピーダンスで、低温と常温でのインピーダンス比で表される低温特性に優れ、寿命特性が良好なアルミニウム電解コンデンサの利用を可能にする電解コンデンサ駆動用電解液を提供する。

【解決手段】 本発明の電解コンデンサ駆動用電解液は、(1)20~80重量%の有機溶媒と80~20重量%の水とで構成される溶媒と、(2)カルボン酸、カルボン酸の塩、無機酸及び無機酸の塩から選択される少なくとも1種以上の電解質と、(3)糖類を含む。糖類として好ましいものは、グルコース、フルクトース、キシロース、ガラクトースである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) 20～80重量%の有機溶媒と80～20重量%の水とで構成される溶媒と、(2) カルボン酸、カルボン酸の塩、無機酸及び無機酸の塩から選択される少なくとも1種以上の電解質と、(3) 糖類、を含むことを特徴とする電解コンデンサ駆動用電解液。

【請求項2】 前記有機溶媒がプロトン系溶媒と非プロトン系溶媒のうちから選択される少なくとも1種以上の溶媒である、請求項1記載の電解コンデンサ駆動用電解液。

【請求項3】 前記カルボン酸及びカルボン酸の塩が、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、p-ニトロ安息香酸、サリチル酸、安息香酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、フマル酸、マレイン酸、フタル酸、アゼライン酸、クエン酸及びオキシ酪酸並びにそれらのアンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アミン塩及びアルキルアンモニウム塩から選択される、請求項1又は2記載の電解コンデンサ駆動用電解液。

【請求項4】 前記無機酸及び無機酸の塩が、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ホウ酸及びスルファミン酸並びにそれらのアンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アミン塩及びアルキルアンモニウム塩から選択される、請求項1から3までのいずれか一つに記載の電解コンデンサ駆動用電解液。

【請求項5】 前記糖類が、グルコース、フルクトース、キシロース及びガラクトースのうちから選択される1種以上である、請求項1から4までのいずれか一つに記載の電解コンデンサ駆動用電解液。

【請求項6】 電解液の全重量を基準として0.01～5重量%の糖類を含有する、請求項1から5までのいずれか一つに記載の電解コンデンサ駆動用電解液。

【請求項7】 グルコン酸及びグルコノラクトンのうちの一方又は両方を更に含有する、請求項1から6までのいずれか一つに記載の電解コンデンサ駆動用電解液。

【請求項8】 請求項1から7までのいずれか一つに記載の電解コンデンサ駆動用電解液を電解液としていることを特徴とする電解コンデンサ。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、電解コンデンサに関する。詳しく言えば、本発明は、低インピーダンスで且つ低温特性に優れ、寿命特性が良好なアルミニウム電解コンデンサの駆動用電解液に関する。

【0002】

【従来の技術】コンデンサは、一般的な電気部品の一つであり、種々の電気・電子製品において、主として電源回路用や、ディジタル回路のノイズフィルター用に広く使用されている。

【0003】現在使用されているコンデンサにはいろ

ろな種類のものがあるが、本発明が関係するのはアルミニウム電解コンデンサであり、そのうちの典型的なものは、高純度アルミニウム箔をエッチングして表面積を増加させ、その表面を陽極酸化して誘電体化した陽極箔と、この陽極箔に対向し、表面をエッチングされたアルミニウム陰極箔と、陽極箔と陰極箔との間に介在するセパレータ(隔離紙)とから構成した積層体を巻き取った構造の素子に電解液を含浸し、この素子をケース(一般にはアルミニウム製)に収容し、そして弾性封口体で密封して構成されている。電解コンデンサにはこのような巻回構造以外のものもある。

【0004】このような電解コンデンサにおいては、電解液の特性が電解コンデンサの性能を決定する大きな要因をなす。特に近年の電解コンデンサの小型化に伴い、陽極箔あるいは陰極箔はエッチング倍率の高いものが使用されるようになり、コンデンサ本体の抵抗率が大きくなっていることから、これに用いる電解液としては、抵抗率(比抵抗)の小さな高電導度のものが常に要求される。

【0005】これまでの電解コンデンサの電解液は、エチレングリコール(EG)を主溶媒としてこれに水を約10重量%程度まで加えて構成した溶媒に、電解質としてアジピン酸、安息香酸等のカルボン酸又はそのアンモニウム塩を溶解したものが一般的である。このような電解液では、比抵抗は $1.5\Omega\cdot m$ ($150\Omega\cdot cm$)程度である。

【0006】コンデンサにおいては、その性能を十分に発揮するため、インピーダンス(Z)を低下させることが絶えず求められている。インピーダンスは種々の要因により決定され、例えばコンデンサの電極面積が増加すれば低下し、そのため大型コンデンサになれば自ずと低インピーダンス化が図られる。また、セパレータを改良することで低インピーダンス化を図るアプローチもある。とは言え、特に小型のコンデンサにおいては、電解液の比抵抗がインピーダンスの支配因子となっている。

【0007】最近では非プロトン系(γ-ブチロラクトン等)の低比抵抗電解液が開発されている(特開昭62-145713、62-145714、62-145715号公報)が、低比抵抗電解質として知られる電子伝導体を用いた固体コンデンサに比べると、非プロトン系電解液を用いたコンデンサはインピーダンスがはるかに劣っている。

【0008】また、アルミニウム電解コンデンサは、電解液を使用するために低温特性が悪く、100kHzにおける-40℃でのインピーダンスと20℃でのインピーダンスとの比($Z(-40℃)/Z(20℃)$)は約40と、かなり大きいのが実情である。

【0009】その一方、アルミニウム電解コンデンサの電解液の溶媒の一部として用いられる水は、陽極箔や陰極箔の材料にとって化学的に活性な物質であり、陽極箔

10

20

30

40

50

や陰極箔に作用すること（水和反応）で、通常は電解コンデンサの短寿命化を招きやすい。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明は、低インピーダンスで且つ、低温と常温でのインピーダンス比で表される低温特性に優れ、しかも寿命特性も良好なアルミニウム電解コンデンサ用の駆動用電解液を提供することを目的とするものである。

【0011】本発明の電解液を用いることで、低インピーダンス化し、低温特性が向上し、且つ長寿命を実現した電解コンデンサを提供することも、本発明の目的である。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明の電解コンデンサ駆動用電解液は、（１）20～80重量%の有機溶媒と80～20重量%の水とで構成される溶媒と、（２）カルボン酸、カルボン酸の塩、無機酸及び無機酸の塩から選択される少なくとも1種以上の電解質と、（３）糖類、を含むことを特徴とする。

【0013】本発明の電解コンデンサは、電解液として本発明の電解液を使用していることを特徴とする。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の電解コンデンサ駆動用電解液では、溶媒を有機溶媒と水との混合物から構成する。

【0015】有機溶媒としては、プロトン系溶媒と非プロトン系溶媒を使用することができる。代表的なプロトン系溶媒の例としては、アルコール化合物を挙げることができる。アルコール化合物の具体的な例としては、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール等の一価アルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール等の二価アルコール（グリコール）、グリセリン等の三価アルコールを挙げることができる。非プロトン系溶媒の例には、 γ -ブチロラクトン等のラクトン化合物の如き分子内分極化合物が含まれる。有機溶媒は、プロトン系溶媒と非プロトン系溶媒の中から選択される1種以上を使用することができる。複数種のプロトン系溶媒を使用してもよく、複数種の非プロトン系溶媒を使用してもよく、プロトン系溶媒と非プロトン系溶媒の混合系を使用してもよい。

【0016】本発明の電解液には、溶媒として、有機溶媒のほかに水が含まれる。このように、本発明の電解液における溶媒は有機溶媒と水との混合物である。本発明においては、このような混合溶媒を使用することで、溶媒の凝固点を低下させ、それにより低温での電解液のインピーダンス特性を改善して、低温と常温でのインピーダンス比が小さいことで示される良好な低温特性を実現することができる。溶媒中の水の含有量は20～80重量%が好適であり、残部が有機溶媒である。水の含有量

が20重量%より少ない場合にも、80重量%を超える場合にも、電解液の凝固点降下の度合いは不十分となり、電解コンデンサの良好な低温特性を得るのが困難になる。溶媒においてより好適な水の量は30～80重量%であり、最も好ましいのは45～80重量%である。

【0017】電解液における電解質としては、有機酸、特に好ましくはカルボン酸、カルボン酸の塩、無機酸及び無機酸の塩のうちから選択される1種以上を使用することができる。カルボン酸として使用できるものには、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、 p -ニトロ安息香酸、サリチル酸及び安息香酸に代表されるモノカルボン酸や、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、フマル酸、マレイン酸、フタル酸及びアゼライン酸に代表されるジカルボン酸が含まれ、例えばクエン酸、オキシ酪酸のようにOH基等の官能基を持ったカルボン酸も使用可能である。無機酸として使用できるものには、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ホウ酸、スルファミン酸等が含まれる。カルボン酸又は無機酸の塩としては、アンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等を使用することができ、これらのうちアンモニウム塩を用いるのがより好ましい。また、電解質として無機酸又はその塩を使用すると、それによる電解液の凝固点降下が期待でき、そのため電解液の低温特性の更なる向上に寄与するものと考えられる。

【0018】本発明の電解液において使用する電解質の量は、電解液に要求される特性、使用する溶媒の種類、使用する電解質の種類等の条件に応じて、適宜決定すればよい。とは言え、一般的に言って、カルボン酸又はその塩の量は、電解液の全重量の3～30重量%程度がよい。3重量%に満たない場合には所望の電導度を十分確保することができず、30重量%を超えると効果が飽和してくる上に、溶媒に溶けにくくなる。無機酸又はその塩の量は、電解液の全重量の0.1～15重量%程度がよく、0.1重量%に満たない場合には所望の電導度を十分確保することができず、15重量%を超えると効果が飽和してくる上に、溶媒に溶けにくくなる。カルボン酸又はその塩と無機酸又はその塩を併用する場合にも、上述の範囲内で使用することができる。

【0019】更に、本発明者らの研究によると、電解質として、カルボン酸又はその塩と、無機酸又は無機酸の塩とを併用すると、それらを単独で使用した場合に比較して、電解コンデンサの寿命を顕著に延長することができるという効果も得ることができる。その上、従来の電解コンデンサでは、電導度などの問題から、無機酸系の電解質は主に中～高電圧（160～500V）のタイプの電解コンデンサに使用されてきたが、本発明のように有機系と無機系の電解質を組み合わせ使用した場合、低電圧（160V未満）のタイプの電解コンデンサにおいても有利に使用することができる。

【0020】本発明の電解液には、添加剤として糖類が

含まれる。本発明において使用することができる糖類の代表例は、本発明の電解液に溶解する単糖類であり、例えばグルコース、フルクトース、キシロース及びガラクトース等を挙げることができる。このような単糖類から構成され、電解液に溶解するオリゴ糖、多糖類も、電解液の添加剤として使用可能である。糖類は、1種類を使用してもよく、複数種を使用してもよい。本発明の電解液において、糖類は、アルミニウム電極箔の水和反応を抑制することにより電極箔の劣化を防ぎ、電解コンデンサの長寿命化に寄与するものと考えられる。糖類はまた、電解質としてカルボン酸を使用する場合に、その分解の抑制に寄与する。

【0021】糖類の添加量は、電解液の全重量を基準として0.01～5重量%が好適である。添加する糖類の量が0.01重量%に満たない場合、電解コンデンサの長寿命化の効果はほとんど期待できず、5重量%を超えると効果が飽和するほか溶液の粘性が増大し、電導性の低下すなわち比抵抗の増大という不都合もある。糖類のより好ましい添加量は0.05～5重量%である。

【0022】本発明において、上述の混合溶媒とともに上述の電解質及び添加剤を使用すると、電解液の比抵抗を30℃において例えば21Ω・cm程度まで低下させることができ、すなわち低インピーダンスの電解コンデンサを実現することができる。先に述べたように、通常の電解液で得られる比抵抗はせいぜい150Ω・cm程度であるから、本発明による低インピーダンス化の効果は目覚ましいものと言える。

【0023】本発明の電解液は、必要に応じ、上記した以外の成分を追加の添加剤として含有することができる。適当な添加剤としては、例えば、本発明者らが本発明と同時に発明し、別に特許出願した発明で使用されるような、下記の化合物を包含する。

【0024】(a) グルコン酸やグルコノラクトン。この添加剤は、一般に、電解液の全重量の0.01～5重量%の量で使用され、これを使用すれば低インピーダンスコンデンサのA1電極箔の水和反応の抑制による長寿命化、電解コンデンサの低温特性の改善、耐食性の向上の効果を奏することができる。

【0025】(b) キレート化合物、例えば、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、trans-1,2-ジアミノシクロヘキサン-N,N,N',N'-四酢酸一水和物(CyDTA)、ジヒドロキシエチルグリシン(DHEG)、エチレンジアミンテトラキス(メチレンホスホン酸)(EDTPO)、ジエチレントリアミン-N,N,N',N'',N''-五酢酸(DTPA)、ジアミノプロパノール四酢酸(DPTA-OH)、エチレンジアミン二酢酸(EDDA)、エチレンジアミン-N,N'-ビス(メチレンホスホン酸)1/2水和物(EDDPO)、グリコールエーテルジアミン四酢酸(GEDTA)、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸(E

DTA-OH)等。キレート化合物は、一般に電解液の全重量の0.01～3重量%の範囲で添加するのが好ましい。このようなキレート化合物は、低インピーダンスコンデンサのアルミニウム(A1)電極箔の水和反応の抑制によるコンデンサの長寿命化、耐食性向上などの効果をもたらすことができる。

【0026】(c) ヒドロキシベンジルアルコール(特に2-ヒドロキシベンジルアルコール)、L-グルタミン酸又はその塩(例えばNa、K、NH₄、アミン及びアルキルアンモニウム塩)等。この添加剤は、一般に、0.01～5重量%の範囲で添加するのが好ましい。このような添加剤は、アルミニウム電極箔の水和反応の抑制により電極箔の劣化を防ぎ、電解コンデンサの長寿命化に寄与する。

【0027】(d) ニトロフェノール、ニトロ安息香酸、ジニトロ安息香酸、ニトロアセトフェノン及びニトロアニソールより選択されるニトロ化合物。この添加剤は、一般に電解液の全重量の0.01～5重量%の量で使用され、そしてこれを使用すると水素ガスの顕著な吸収効果が得られる。

【0028】上記(a)～(d)の添加剤は、単独もしくは組み合わせて使用することができる。

【0029】更に、これらの添加剤のほかにも、アルミニウム電解コンデンサあるいはその他の電解コンデンサの分野で常用の添加剤を更に添加してもよく、それらの例としては、マンニット、シランカップリング剤、水溶性シリコン、高分子電解質などを挙げることができる。

【0030】本発明の電解液は、有機溶媒と水との混合物である溶媒に電解質と糖類を溶解することで簡単に調製することができる。上述の(a)～(d)の追加の添加剤やその他の添加剤を使用する場合も、それらを溶媒に溶解させればよい。

【0031】本発明の電解コンデンサは、表面を酸化して誘電体化したアルミニウムから製作した陽極箔と、この陽極箔の誘電体化した面に対向するアルミニウム製の陰極箔と、陽極箔と陰極箔との間に介在するセパレータ(隔離紙)とから構成した巻回素子に電解液を含浸したものをケース内に密封したものであり、電解液として本発明の電解液を使用している。このように本発明の電解液を使用していることから、この電解コンデンサにあっては、有機溶媒と水との混合溶媒による低温特性向上の効果、糖類の添加による電極箔の水和反応抑制による長寿命化の効果と併せて、低インピーダンス化の効果を達成することができる。

【0032】

【実施例】次に、実施例により本発明を更に説明する。言うまでもなく、ここに掲げた実施例は本発明を例示するためのものであり、本発明を限定しようとするものではない。

【0033】〔比較例1～3、実施例1～20〕ここでは、巻回構造のアルミニウム電解コンデンサを例に説明することにする。まず、アルミニウム箔を電気化学的にエッチング処理し、陽極酸化して表面に酸化皮膜を形成し、その後電極引出し用リードタブを取りつけてアルミニウム陽極箔を作った。次に、別のアルミニウム箔にやはり電気化学的にエッチング処理を施した後、電極引出し用リードタブを取り付けてアルミニウム陰極箔を作った。続いて、陽極箔と陰極箔間にセパレータ（隔離紙）を挟んで巻回することにより、コンデンサ素子を作った。そしてこのコンデンサ素子に、表1～3に組成を示した電解液を含浸してから、有底アルミニウムケースに電極引出し用リードタブがケースの外に出るようにして収容し、このケースの開口を弾性封口体で密封して、巻回構造の電解コンデンサ（10WV-1000 μ F）を作製した。

【0034】使用した電解液の30℃における比抵抗の値を表1～3に示す。また、製作した電解コンデンサについての低温（-40℃）でのインピーダンスと常温（20℃）でのインピーダンスとの比として表されるインピーダンス比（Z比）を、120Hzと100kHzで測定した。測定結果は表1～3に示される。表1は、糖類を含まない電解液を使用した比較例を示しており、表2と3は、糖類を添加した本発明の電解液を使用した実施例を示している。

【0035】更に、各電解コンデンサの寿命特性を評価するため、容量、tan δ 及び漏れ電流の初期値を測定してから、105℃で1000時間経過後にこれらの特性値の測定を行った。結果をやはり表1～3に示す。

【0036】

【表1】

30

表1

| 比較例 | 電解液組成 | | 比抵抗 30℃ [Ω・cm] | Z比 | | 初期値 | | 105℃ 1000時間後 | | | |
|-----|-------------|-----|----------------------|--------------------|---------------------|------------|-------------|--------------|------------|-------------|----------------------------|
| | 成分 | 重量% | | 120Hz [-40/20℃] | 100kHz [-40/20℃] | 容量 [μF] | tanδ [%] | 漏れ電流 [μA] | 容量 [μF] | tanδ [%] | 漏れ電流 [μA] |
| 1 | エチレングリコール | 60 | 85 | 1.3 | 36.1 | 1008 | 7.0 | 6.5 | | | ガス発生により500時間までに 全数防爆弁作動 |
| | 水 | 30 | | | | | | | | | |
| | アジピン酸アンモニウム | 10 | | | | | | | | | |
| 2 | エチレングリコール | 45 | 40 | 1.1 | 9.7 | 1014 | 5.7 | 6.1 | | | ガス発生により250時間までに 全数防爆弁作動 |
| | 水 | 40 | | | | | | | | | |
| | アジピン酸アンモニウム | 15 | | | | | | | | | |
| 3 | エチレングリコール | 30 | 20 | 1.0 | 7.9 | 1023 | 4.7 | 6.9 | | | ガス発生により250時間までに 全数防爆弁作動 |
| | 水 | 50 | | | | | | | | | |
| | アジピン酸アンモニウム | 20 | | | | | | | | | |

【0037】

【表2】

表 2

| 実施例 | 電解液組成 | | 比抵抗 30℃ [$\Omega \cdot \text{cm}$] | Z 比 | | 初期値 | | 105℃ 1000時間後 | |
|-----|--|------------------------------------|--|--------------------|---------------------|-------------------------|----------------------|-------------------------|----------------------|
| | 成 分 | 重量% | | 120Hz [-40/20℃] | 100kHz [-40/20℃] | 容量 [μF] | $\tan \delta$ [%] | 容量 [μF] | $\tan \delta$ [%] |
| 1 | エチレングリコール 水 ギ酸アンモニウム グルコース 次亜リン酸 | 24.0 70.0 4.6 1.0 0.4 | 21 | 1.1 | 4.6 | 1043 | 5.2 | 918 | 5.8 |
| 2 | エチレングリコール 水 グルタル酸アンモニウム フルクトース スルファミン酸 | 20.0 60.0 18.0 1.0 1.0 | 26 | 1.1 | 4.4 | 1035 | 5.4 | 921 | 6.0 |
| 3 | エチレングリコール 水 アジピン酸アンモニウム キシロース | 15.0 60.0 24.0 1.0 | 23 | 1.1 | 3.9 | 1027 | 5.3 | 924 | 5.9 |
| 4 | エチレングリコール 水 コハク酸アンモニウム グルコース ベンゼンスルホン酸 | 23.6 50.0 23.0 1.0 0.4 | 21 | 1.1 | 3.8 | 1020 | 5.2 | 930 | 5.8 |
| 5 | エチレングリコール 水 ホウ酸アンモニウム キシロース | 50.0 40.0 8.0 1.0 | 161 | 1.2 | 5.6 | 1014 | 8.7 | 933 | 9.3 |
| 6 | エチレングリコール 水 スルファミン酸アンモニウム フルクトース リン酸 | 54.5 30.0 14.0 1.0 0.5 | 29 | 1.0 | 3.7 | 1008 | 5.4 | 937 | 6.0 |
| 7 | エチレングリコール 水 アジピン酸アンモニウム グルコース ホウ酸 | 60.0 20.0 18.0 1.0 1.0 | 58 | 1.0 | 3.6 | 1001 | 6.2 | 944 | 6.8 |
| 8 | エチレングリコール 水 アジピン酸アンモニウム フルクトース | 61.5 28.0 9.5 1.0 | 90 | 1.0 | 3.8 | 1002 | 7.0 | 944 | 7.6 |
| | | | | | | | | | 2.4 |

表 3

| 実施例 | 電解液組成 | | 比抵抗 30℃ [Ω・cm] | Z 比 | | 初期値 | | | 105℃ 1000時間後 | | |
|-----|---|-----------------------------------|----------------------|--------------------|---------------------|------------|----------------|--------------|--------------|----------------|--------------|
| | 成 分 | 重量% | | 120Hz [-40/20℃] | 100kHz [-40/20℃] | 容量 [μF] | t a n δ [%] | 漏れ電流 [μA] | 容量 [μF] | t a n δ [%] | 漏れ電流 [μA] |
| 9 | エチレングリコール | 40.0 | 39 | 1.0 | 3.6 | 1018 | 5.8 | 5.3 | 937 | 6.4 | 2.1 |
| | 水 グルタル酸アンモニウム ガラクトース | 40.0 19.0 1.0 | | | | | | | | | |
| 10 | エチレングリコール | 50.0 | 68 | 1.0 | 3.7 | 1013 | 6.4 | 5.2 | 942 | 7.0 | 2.2 |
| | 水 アジピン酸アンモニウム スルファミン酸 キシロース | 39.4 9.2 0.4 1.0 | | | | | | | | | |
| 11 | エチレングリコール | 24.0 | 22 | 1.1 | 4.6 | 1043 | 5.3 | 7.7 | 918 | 5.9 | 2.5 |
| | 水 ギ酸アンモニウム ガラクトース グルコノラクトン 次亜リン酸 | 70.0 4.4 1.0 0.2 0.4 | | | | | | | | | |
| 12 | エチレングリコール | 20.0 | 27 | 1.1 | 4.4 | 1035 | 5.4 | 7.2 | 921 | 6.0 | 2.3 |
| | 水 グルタル酸アンモニウム フルクトース グルコノラクトン スルファミン酸 | 60.0 17.8 1.0 0.2 1.0 | | | | | | | | | |
| 13 | エチレングリコール | 15.0 | 24 | 1.1 | 3.9 | 1027 | 5.3 | 7.0 | 924 | 5.9 | 2.2 |
| | 水 アジピン酸アンモニウム グルコノラクトン キシロース | 60.0 23.8 0.2 1.0 | | | | | | | | | |
| 14 | エチレングリコール | 23.5 | 22 | 1.1 | 3.8 | 1020 | 5.3 | 6.8 | 930 | 5.9 | 2.2 |
| | 水 コハク酸アンモニウム グルコース グルコノラクトン ベンゼンスルホン酸 | 50.0 24.8 1.0 0.2 0.4 | | | | | | | | | |
| 15 | エチレングリコール | 50.0 | 162 | 1.2 | 5.6 | 1014 | 8.8 | 5.2 | 933 | 9.4 | 2.1 |
| | 水 ホウ酸アンモニウム グルコノラクトン キシロース | 39.8 9.0 0.2 1.0 | | | | | | | | | |

表 4

| 実施例 | 電解液組成 | | 比抵抗 30℃ [Ω・cm] | Z比 | | 初期値 | | 105℃ 1000時間後 | | | |
|-----|---|---|----------------------|--------------------|---------------------|------------|-------------|--------------|------------|-------------|--------------|
| | 成分 | 重量% | | 120Hz [-40/20℃] | 100kHz [-40/20℃] | 容量 [μF] | tanδ [%] | 漏れ電流 [μA] | 容量 [μF] | tanδ [%] | 漏れ電流 [μA] |
| 16 | エチレングリコール 水 スルファミン酸アンモニウム フルクトース グルコノラクトン リン酸 | 54.5 30.0 13.8 1.0 0.2 0.5 | 30 | 1.0 | 3.7 | 1003 | 5.5 | 6.1 | 937 | 6.1 | 2.2 |
| 17 | エチレングリコール 水 アジピン酸アンモニウム グルコース グルコノラクトン ホウ酸 | 60.0 20.0 17.8 1.0 0.2 1.0 | 59 | 1.0 | 3.6 | 1001 | 6.2 | 6.3 | 944 | 6.8 | 2.4 |
| 18 | エチレングリコール 水 アジピン酸アンモニウム グルコノラクトン フルクトース | 61.5 28.0 9.3 0.2 1.0 | 91 | 1.0 | 3.8 | 1002 | 7.0 | 6.2 | 944 | 7.6 | 2.4 |
| 19 | エチレングリコール 水 グルタル酸アンモニウム グルコノラクトン ガラクトース | 40.0 40.0 18.8 0.2 1.0 | 40 | 1.0 | 3.6 | 1018 | 5.8 | 6.3 | 937 | 6.4 | 2.1 |
| 20 | エチレングリコール 水 アジピン酸アンモニウム スルファミン酸 グルコノラクトン キシロース | 50.0 39.4 9.0 0.4 0.2 1.0 | 69 | 1.0 | 3.7 | 1013 | 6.4 | 6.2 | 942 | 7.0 | 2.2 |

【0040】これらの結果から、実施例5を除いて本発明の電解液の比抵抗は、比較例のものと同等であることが分かり、これらの比抵抗値は従来の一般の電解液のそれと比べて小さくなっていることがわかる。実施例5の電解液の比抵抗値は表2のデータだけを見れば高いように見えるが、上述のように従来の一般の電解液における比抵抗値が150Ω・cm程度であったことから、これは通常の電解コンデンサと実質的に遜色なく、十分実用的なレベルにあると言え、これまでの電解コンデンサとの比較において相対的に低いインピーダンスを実現していることに注目すべきである。従って本発明の電解液を*

40* 使用したコンデンサは、これまでのものに比べて一層の低いインピーダンスを実現することができ、そうでなくとも少なくともこれまでのものと同等程度の低いインピーダンスを実現することができる。

【0041】また、本発明の電解液を使用したコンデンサにあっては、Z比が小さいことが分かり、特に100kHzの高周波数でのZ比が比較例のものに比べて小さく抑えられていることが分かる。このことは、本発明の電解液を用いた電解コンデンサが広い周波数にわたり良好な低温特性を発揮することを示している。

【0042】一方、添加剤として糖類を使用した本発明

15

の実施例では、105℃で1000時間経過後においても安定した特性を示しており、ガス発生によるコンデンサ自体の破壊に至ることもなかった。それに対し、糖類を含まない電解液を使用した比較例のコンデンサは、いずれも1000時間を経過するはるか以前にガス発生により防爆弁が作動して使用不能になった。このことから、本発明によれば電解コンデンサの長寿命化が容易に達成できることが分かる。

【0043】〔実施例21～24〕表5に示した組成の電解液を使用して、先の各例と同様に電解コンデンサを作製し、諸特性を測定した。これらの例では、寿命特性を評価するためのデータを105℃で5000時間後に測定した。

【0044】

【表5】

表5

| 実施例 | 電解液組成 成分 | 重量% | 比抵抗 30℃ [Ω・cm] | Z比 | | 初期値 | | 105℃ 5000時間後 | |
|-----|--|------------------------------------|----------------------|--------------------|---------------------|------------|--------------|--------------|--------------|
| | | | | 120Hz [-40/20℃] | 100kHz [-40/20℃] | 容量 [μF] | tan δ [%] | 容量 [μF] | tan δ [%] |
| 21 | エチレングリコール 水 グルタル酸アンモニウム フルクトース スルファミン酸 | 20.0 60.0 18.0 1.0 1.0 | 26 | 1.1 | 4.4 | 1035 | 5.4 | 838 | 6.5 |
| 22 | エチレングリコール 水 アジピン酸アンモニウム キシロース | 15.0 50.0 24.0 1.0 | 23 | 1.1 | 3.9 | 1027 | 5.3 | 606 | 9.1 |
| 23 | エチレングリコール 水 スルファミン酸アンモニウム フルクトース リン酸 | 54.5 30.0 14.0 1.0 0.5 | 29 | 1.0 | 3.7 | 1008 | 5.4 | 629 | 8.2 |
| 24 | エチレングリコール 水 アジピン酸アンモニウム スルファミン酸 キシロース | 50.0 39.4 9.2 0.4 1.0 | 68 | 1.0 | 3.7 | 1013 | 6.4 | 850 | 7.6 |

16

20

30

【0045】先に示したように、糖類を添加しない電解液を使用した比較例1～3においては250～500時間経過するまでにいずれも使用不能となったのに対し、実施例21～24のコンデンサの場合には、容量の低下が認められるとは言え、5000時間経過後にも使用可能であった。

【0046】更に注目すべきことは、有機系電解質のカルボン酸の塩と無機系電解質の無機酸とを併用している実施例21、24と、有機系電解質又は無機系電解質の一方だけを使用している実施例22、23とを比較すると、前者の方が後者よりも5000時間後の経時変化に

よる容量低下が少ないことである。このことから、本発明において有機系電解質と無機系電解質を併用すると、電解コンデンサの寿命特性が更に改善されることが分かる。

【0047】

【発明の効果】 以上のように、本発明によれば、低インピーダンスで、低温特性に優れ、寿命特性が良好な高信頼性の電解コンデンサの利用が可能になる。